N° d'ordre :
193

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ROBERT WYSS

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉDUCTION DE L'OXYDE TITANIQUE.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 mai 1947 devant la Commission d'examen

MM. CHAUDRON ..... *Président.*
LAFFITTE ..... } *Examinateurs.*
A. CHRÉTIEN ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **WYSS.**
Prénom : **Robert.**

Date de la soutenance : 22 mai 1947.
Numéro d'ordre : 193.

WYSS (Robert). — Contribution à l'étude de la réduction de l'oxyde titanique. *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 30 p , 14 figures.

Thèse Ing.-Doct., 1948. N° 193.

WYSS (Robert). — Contribution à l'étude de la réduction de l'oxyde titanique. *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 30 p., 14 figures.

Thèse Ing.-Doct., 1948. N° 193.

WYSS (Robert). — Contribution à l'étude de la réduction de l'oxyde titanique. *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 30 p., 14 figures.

Thèse Ing.-Doct., 1948. N° 193.

WYSS (Robert). — Contribution à l'étude de la réduction de l'oxyde titanique. *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 30 p., 14 figures.

Thèse Ing.-Doct., 1948. N° 193.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550017_0044

N° D'ORDRE :
193

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ROBERT WYSS

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉDUCTION DE L'OXYDE TITANIQUE.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 mai 1947 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON ..... *Président.*
LAFFITTE ..... } *Examinateurs.*
A. CHRÉTIEN ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	T	Botanique.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.
A. DENJOY	T	Théorie des fonctions.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY.....	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
JOB.....	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	T	Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	T	Technique Aéronautique
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CHAZY	T	Mécanique analytique.
H. GAULT.....	T	Chimie appliquée.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
LANGUINE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	T	Mathématiques générales
CHATTON	T	Biologie maritime.
AUBEL.....	T	Chimie biologique.

Jacques BOURCART.		Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	T	Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	T	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
LERAY.....		Mécanique théorique des fluides.
FAVART.....		Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P. C. B.).
A. CHRÉTIEN.....		Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH		Evolution des êtres organisés.
CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
KASTLER.....		Physique.
BAUER.....	T	Chimie-Physique.
RIVIÈRE		Géologie (P. C. B).
GAUTHERET.....		Biologie Végétale (P. C. B.)
LUCAS.....		Physique.
MAX MORAND		Physique.
ARNULF		Optique appliquée.
A. THOMAS.....		Zoologie.
SOLEILLET		Physique.
FORTER		Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
FROMAGEOT		Chimie biologique.
LAPORTE		Physique générale et Radio-activité.

Secrétaire..... CH. MONIER

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON MAÎTRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA FEMME

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉDUCTION DE L'OXYDE TITANIQUE ET DE QUELQUES TITANATES

Par Robert WYSS
Ingénieur-Chimiste I. C. S.

INTRODUCTION

L'oxyde de titane TiO_2 a pris un grand intérêt depuis qu'il est utilisé comme pigment blanc. Une fabrication plus récente encore le fait intervenir : celle des carbures durs. Dans les deux cas, le produit doit satisfaire à des exigences très strictes pour donner les qualités voulues.

La connaissance actuelle du bioxyde TiO_2 ne correspond pas à la rigueur de ces conditions. Il est certain que de nouvelles études, qui préciseront le mode d'évolution de ce corps dans diverses conditions susceptibles de se rencontrer dans les fabrications précitées et le rôle des impuretés, ne pourront que contribuer à restreindre le domaine des incertitudes et le risque « d'accidents » de fabrication. Sans doute aussi pourront-ils amorcer de nouvelles possibilités.

Une étude sur la réduction (hydrogène ou autres réducteurs) est donc en bonne place dans un programme de révision ou de complément de nos connaissances dans ce domaine.

En effet, les intermédiaires entre cet oxyde et le titane mis déjà en cause ne sont pas tous certains et surtout leur domaine d'existence est très mal déterminé.

La réduction de l'oxyde de titane par l'hydrogène a déjà fait l'objet de plusieurs études.

Billy (1) a obtenu le sous-oxyde Ti_3O_5 mais il opérait à température fixe, en faisant passer l'hydrogène sur une nacelle contenant l'oxyde de titane.

Cette méthode exige une analyse du produit final et ne permet pas de suivre la réaction de réduction. Des phénomènes intéressants peuvent intervenir en dehors des températures considérées et passer ainsi inaperçus. De plus, les températures considérées ne sont pas nécessairement utiles ; on passe ainsi à côté de transformations sans en soupçonner l'existence.

Une étude plus récente a été faite par des savants russes. Nous ne sommes pas arrivés à nous procurer leur mémoire (Michaïlov et Baljakawa) (2).

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du P. C. B., 2e section, sous la direction de M. André Chrétien, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon Maître ma profonde reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer, et de le remercier, lui qui, dès 1940, a su créer à l'Institut de Chimie de Strasbourg, replié à Clermont-Ferrand, où j'ai fait mes études, une atmosphère d'espoir et de confiance au milieu des vicissitudes de l'occupation.

Je prie le Centre National de la Recherche Scientifique de trouver ici l'expression de mes remerciements pour la bourse d'Ingénieur-Docteur qui m'a été accordée.

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE ET APPAREILLAGE UTILISÉS

De l'oxyde TiO_2 est chauffé dans un courant d'hydrogène avec élévation linéaire de la température ; la vapeur d'eau formée est continuellement éliminée, la pression de l'hydrogène maintenu à volume constant diminue pendant toute la durée de la réduction. La réaction est suivie en mesurant la pression d'hydrogène en fonction de la température.

L'application rigoureuse de la méthode implique diverses nécessités :

1° Elimination de l'eau formée : deux colonnes d'anhydride phosphorique sont placées immédiatement après le four laboratoire.

2° Travail en cycle fermé : les variations de la pression d'hydrogène sont suivies par le dispositif de Jolibois (3).

3° Accroissement de la température du four laboratoire avec le temps.

Appareillage

Il est représenté par la figure 1. L'hydrogène est mis en circulation par une chute à mercure (C).

Un débitmètre du modèle classique est interposé entre la chute à mercure et un ballon B de 1 500 cm^3 qui sert de volant.

Le baromètre de Jolibois (P), fig. 1 et 2, qui ramène une mesure de pression à une mesure de résistance électrique, est branché sur le ballon. Il est bon de protéger le tube barométrique contre les variations de la température ambiante ; ce tube plonge dans de la glace fondante. L'effet dû à la variation de volume du mercure n'est pas compensé par la variation de résistivité du fil.

Du ballon B, l'hydrogène passe dans le tube à réaction (R), puis dans deux colonnes d'anhydride phosphorique et dans la chute à mercure.

L'oxyde TiO_2 est maintenu à l'intérieur du tube à réaction en verre de silice par deux tampons d'amiante purifiée qu'une petite baguette (g) de silice supporte.

Ce dispositif a déjà été employé par Olmer (4) dans son étude sur la réduction des oxydes de fer.

Deux modèles de fours ont été utilisés suivant la température à

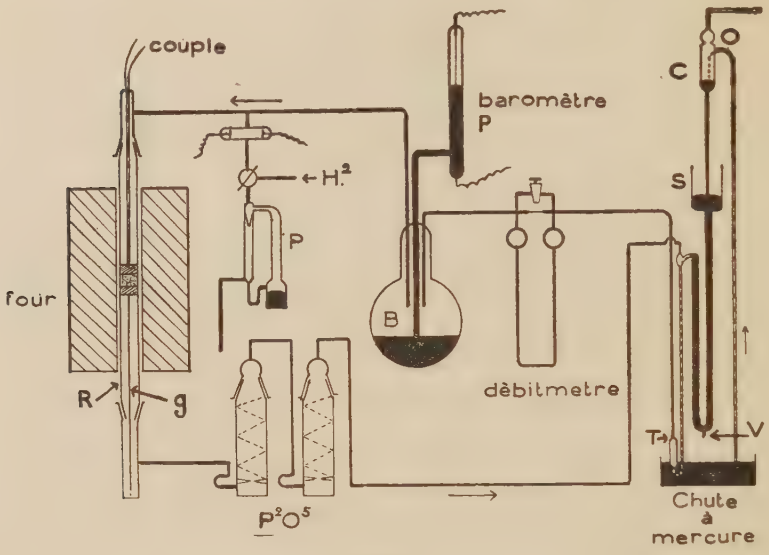

Fig. 1.

atteindre, l'enroulement étant respectivement en nichrome RNC3 (diamètre 1 mm. et diamètre 4 mm.) et en molybdène.

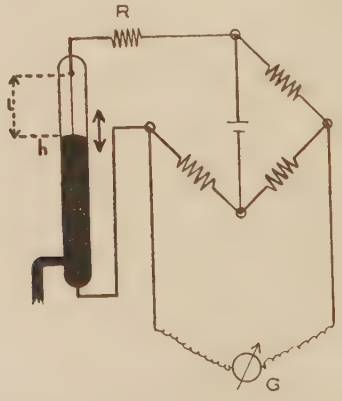

Fig. 2.

Le four à nichrome de fil 4 mm. permet de travailler à 1 250°. Il est du type décrit par Rink (5). Le calorifuge est de la terre d'infusoires, l'enroulement est noyé dans un ciment protecteur de coralin.

Le four à molybdène (fig. 3) comporte un enroulement de diamètre 1 mm. et de longueur 7 m. sur un tube d'alundum. Le calorifuge est de la magnésie fondue concassée en petits grains ; il est maintenu par

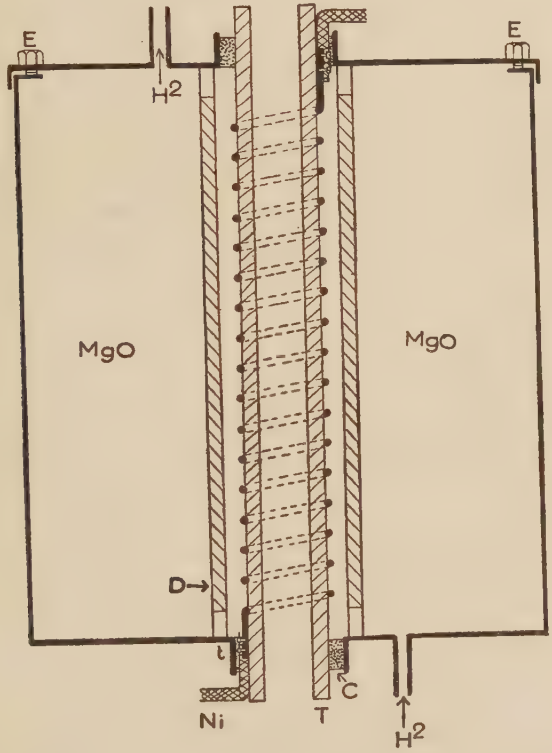

Fig. 3.

un tube Desmarquest D 31 (D). L'espace annulaire est de 1/2 cm. Le tout est logé dans une boîte cylindrique de tôle, et un lent courant d'hydrogène le traverse. Le gaz brûle à la tubulure de sortie.

Le contact électrique est assuré par une tige de nickel de gros diamètre (8 mm.), perforée, formant serre-fil.

Les modèles indiqués dans la bibliographie sont plus compliqués. Voir en particulier Nikitins (6).

Le débit gazeux peut être réglé de 5 cm^3 à 180 cm^3 par minute. Nous avons modifié la trompe à mercure de modèle courant pour amé-

liorer son fonctionnement. L'orifice supérieur (O, fig. 1) de la remontée du mercure est en général à une hauteur insuffisante par rapport au réservoir supérieur (S) de la chute à mercure. En élevant cet orifice à plus de 76 cm. au-dessus de ce réservoir, l'aspiration éventuelle de mercure par la trompe à eau — qui est si gênante — est évitée ; de plus, la dépression dans la chambre C étant ainsi accrue, la remontée du mercure est accélérée. Lorsque la pression baisse à l'intérieur

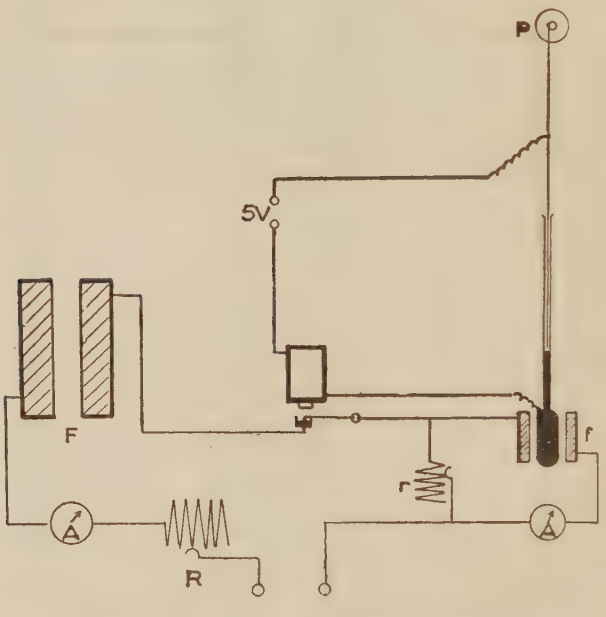

Fig. 4.

de l'appareil, le mercure du réservoir monte dans le tube T et oppose une certaine résistance à la circulation de l'hydrogène : le débit gazeux diminue alors et pour le maintenir constant, il est nécessaire de mettre en circulation une plus grande quantité de mercure — ce que l'on fait au moyen de la vis de réglage.

Le bon fonctionnement de l'appareil a été vérifié par des essais à blanc. Un courant d'hydrogène y circule dans les conditions de travail (40 cm^3 par minute), avec échauffement linéaire du four. Pour éviter une variation trop notable de la pression, résultant de l'échauffement du four, ce four est pris aussi court que possible ; il assure une zone de chauffe constante de 7 cm. La droite $P = f(l)$ ainsi obtenue permet les corrections nécessaires dans les expériences de réduction.

Pour l'échauffement linéaire du four et pour le réglage de la température, nous utilisons un dilatomètre à mercure, dans un four auxiliaire (*f*) à grand rayonnement, en série avec le four laboratoire (F), limité par un contact se déplaçant proportionnellement au temps (fig. 4) par l'intermédiaire d'une poulie fixée sur un mouvement d'horlogerie. Ce dispositif a été employé tout d'abord par M. Salari (7). Le diamètre de la poulie permet de faire varier la vitesse d'ascension de la température.

L'échauffement horaire a été choisi relativement faible (15°) pour limiter le domaine de température correspondant à chaque réduction.

Pour réaliser les expériences dans les conditions voulues, il était indispensable que l'appareil fût étanche et que l'on puisse y faire un haut vide avant d'introduire l'hydrogène soigneusement purifié et desséché. Nous avons utilisé à cet effet une pompe à palettes et une trompe à mercure (Amate). Une jauge de Mac Leod et un tube à décharge permettent de mesurer le vide et de rechercher les fuites possibles.

Matières premières

L'*hydrogène* utilisé est un gaz d'électrolyse provenant de bouteilles. Nous l'avons purifié ; l'oxygène est éliminé par formation d'eau sur une masse active de cuivre divisé. Meyer et Ronge (8) ont indiqué deux recettes pour obtenir une telle masse.

L'*oxyde de titane* TiO_2 pur est obtenu à partir du tétrachlorure purifié (Woehler (9)). Il ne se différencie pas à la réduction par l'hydrogène, qu'il soit obtenu par hydrolyse ou par précipitation par l'ammoniaque. La précipitation par l'ammoniaque, contrairement à l'hydrolyse, donne un acide titanique floconneux que l'on peut facilement laver sur filtre. Le précipité est séché à 350°, l'ammoniaque et le chlorure d'ammonium retenus sont ainsi éliminés.

Remarque. — Nous avons vérifié que la perturbation causée dans nos mesures par la mise en œuvre d'un oxyde TiO_2 incomplètement déshydraté est négligeable dans les limites des conditions expérimentales adoptées. La faible élévation de pression initiale et temporaire, due au départ de l'eau résiduelle ou de l'ammoniac, n'est plus perceptible si le débit dépasse 25 cm^3/minute.

Influence du débit d'hydrogène

La réduction de TiO_2 est lente ; un faible débit d'hydrogène devrait donc suffire pour en maintenir constamment un excès sur l'oxyde.

Nous avons tracé une famille de courbes de réduction pression-température. D'une courbe à une autre, seul le débit diffère (masse d'oxyde et vitesse de chauffe fixes). Les courbes se superposent pratiquement si le débit dépasse 10 cm^3/minute environ (courbe B, fig. 5). Au-dessous de cette valeur, la réduction est trop lente et irrégulière (courbe A, 5 cm^3/minute, fig. 5), la vapeur d'eau étant mal entraînée par le courant d'hydrogène.

Nous avons adopté pour tout ce travail un débit de 40 cm^3/minute pour lequel notre appareil assure bien l'évacuation de la vapeur d'eau formée et la diffusion de l'hydrogène à travers l'oxyde.

Fig. 5.

Marche d'une expérience et représentation graphique

L'appareil vidé d'air, contenant environ 2 g. d'oxyde TiO_2 est rempli d'hydrogène sous une pression légèrement inférieure à la pression atmosphérique. L'appareil est isolé, la chute à mercure assure une circulation de l'hydrogène en circuit fermé, donc sous un volume constant, avec un débit de 40 cm^3/minute, sauf indication contraire. L'eau formée par la réduction est fixée par l'anhydride phosphorique, la variation de la pression traduit la progression de la réduction. Les résultats sont représentés par la courbe pression-température.

CHAPITRE II

RÉDUCTION DE TiO_2 PAR L'HYDROGÈNE

A) Sans addition de corps étrangers. — Deux expériences sont faites jusqu'à 1 300°, utilisant respectivement de l'oxyde TiO_2 séché à 350° (courbe A) et de l'oxyde TiO_2 calciné pendant une heure à 1 000° (B).

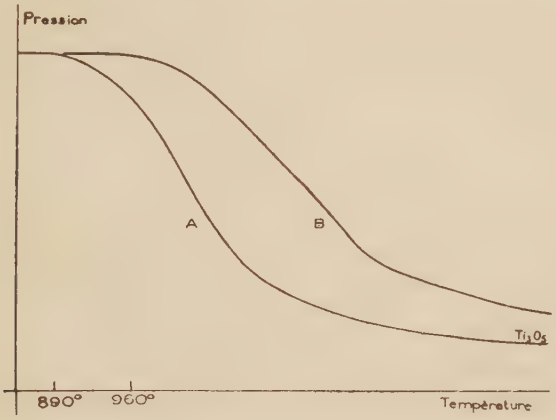

Fig. 6.

Les deux courbes (fig. 6) sont analogues. La chute de pression est régulière et continue, mais d'abord rapide puis de plus en plus lente. Le produit de la réduction est dans les deux cas bien défini : l'oxyde Ti_3O_5 (rapport oxygène sur titane = 1,67). La limite de réduction est atteinte en 12 heures avec TiO_2 séché et en 15 heures avec l'oxyde calciné, Aucun oxyde intermédiaire entre TiO_2 et Ti_3O_5 n'est mis en évidence. Les indications données antérieurement par d'autres auteurs correspondent très vraisemblablement à des mélanges de TiO_2 et de Ti_3O_5. L'oxyde Ti_3O_5 est considéré par Billy (1) comme la limite de réduction de TiO_2 par l'H_2 jusqu'à 1 750°.

La température de début de réduction est légèrement inférieure

pour l'oxydé séché que pour l'oxyde calciné (890° au lieu de 960°).

Le produit limite de réduction de TiO_2 par l'H_2 entre 900° et 1 350° (pour lequel l'analyse donne comme formule Ti_3O_5) montre à l'analyse aux rayons X des raies qui n'appartiennent ni à l'oxyde Ti_3O_5, ni à l'oxyde TiO. Le spectre de l'oxyde Ti_3O_5 ne se présente pas comme jusqu'alors (1).

B) Réduction de TiO_2 en présence de corps étrangers. — Nous avons fait une série de réductions de TiO_2 en présence de corps étrangers (sels et métaux), pour déterminer leur influence possible sur la réduction : chlorure de sodium, de manganèse, de calcium et de nickel.

Ces expériences ont été gênées par la fusion des sels : un magma imperméable à l'hydrogène est alors formé avec TiO_2. En conséquence, les additions des sels ont été réduites à 1 ou 2 o/o pour les expériences faites au-dessus de leur température de fusion. Les chlorures de sodium et de manganèse n'ont pas modifié la marche de la réduction, même additionnés en quantité égale à l'oxyde TiO_2. Il n'en a pas été de même pour les chlorures de calcium et de nickel.

Chlorure de calcium.

En opérant avec 2 g. de TiO_2 et 2 g. de $CaCl_2$, aucune augmentation de pression ne s'est manifestée jusqu'à 680° : le chlorure de calcium résiste donc à l'hydrogène. Nous n'avons pas observé de réduction du $CaCl_2$ par H_2 comme Kaiser (10).

Une faible diminution de pression est visible à partir de 320° : elle ne peut s'expliquer que par fixation d'hydrogène comme eau, *ce qui dénote une très faible réduction de TiO_2 par l'hydrogène dès 320°.*

Ce phénomène n'a pas été observé avec le TiO_2 pur.

La coloration du produit obtenu (bleu clair) s'accorde avec cette explication ; cette coloration est visible pour une expérience arrêtée à 450°. Les produits blanchissent par calcination à l'air. Mais la réduction est si faible que la balance ne distingue pas le produit réduit du produit calciné à l'air.

Une expérience à blanc a confirmé que la variation de pression observée en présence de chlorure de calcium est due à une légère

(1) Tous les essais relatés ci-dessus ont été faits par M. Guinier, Chef de Service Principal au Laboratoire d'Essais du Conservatoire National des Arts et Métiers. Nous prions M. Guinier de trouver ici l'expression de nos très vifs remerciements.

réduction de TiO_2 : le chlorure de calcium ne donne aucune variation de pression jusqu'à 700°.

Le produit bleu clair obtenu donne le spectre X du rutile pur.

Remarque. — Signalons que le produit résultant de la chauffe jusqu'à 700°, de manière à éviter la fusion du chlorure de calcium, épuisé ensuite par l'eau pour éliminer ce sel, puis chauffé à nouveau dans un courant d'hydrogène, commence à être réduit à 860°.

Chlorure de nickel.

La réduction du chlorure de nickel par l'hydrogène étudiée par Bergen-Crut et Jellinck Uloth (11 et 12), est très facile.

On part de 2 g. d'oxyde TiO_2 mélangé à environ 10 o/o de chlo-

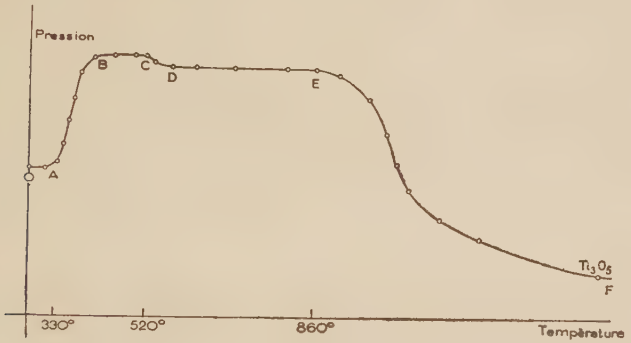

Fig. 7.

rure de nickel (ce sel est utilisé anhydre après chauffage de l'hydrate $NiCl, 6H_2O$ dans un courant de gaz chlorhydrique). La teneur en chlorure de nickel ne peut dépasser 10 o/o parce que la réduction donne une variation de pression trop grande pour le bon fonctionnement de notre appareil.

La courbe $P = f(t)$ est représentée figure 7. La pression reste invariable jusqu'à 300° (OA) environ, puis elle augmente brusquement (AB) et reste en palier de 400° à 520° (BC). L'augmentation rapide de pression traduit la réduction du chlorure de nickel qui remplace un volume d'hydrogène par deux volumes de gaz chlorhydrique. A partir de 400°, le tube laboratoire contient donc un mélange de TiO_2 et de nickel réduit en présence d'hydrogène chargé de gaz HCl. Aucune réaction n'est décelée avant 520°. A partir de cette température, la variation de la pression a la même allure que pour l'oxyde TiO_2 additionné de chlorure de calcium. On retrouve ici une

légère baisse de pression (CD) suivie d'un long palier (DE), puis la pression diminue jusqu'à la limite accessible dans le domaine de la température considérée (EF). Ici encore la légère baisse initiale de la pression est due à une réduction très faible. Comme pour le mélange TiO_2 — $CaCl_2$, le produit passe du blanc au bleu clair ; il redevient blanc par chauffe dans l'air, sans que la balance accuse une variation de poids.

On aboutit encore, comme pour TiO_2 seul, à l'oxyde Ti_3O_5 mais ici cet oxyde est bien cristallisé, ce qui ne surprend pas, le gaz chlorhydrique étant un « minéralisateur ».

En présence du chlorure de nickel, comme en présence de chlorure de calcium, la réduction de l'oxyde TiO_2 débute à une température très abaissée. Mais la réduction est bientôt stoppée et ne reprend qu'à température beaucoup plus élevée. Cette dernière température est toutefois plus basse que celle qui marque le début de réduction pour TiO_2 pur : 860° au lieu de 890°.

Remarque. — La régularité de la chute de la pression à partir de 860° élimine l'intervention de toute réaction se faisant avec variation de volume. En particulier : chloruration de l'oxyde TiO_2 ou de l'oxyde Ti_3O_5 par le gaz chlorhydrique.

Métaux.

Le bioxyde de titane est mélangé intimement à du nickel, de l'étain (métaux en poudre réduits), du zinc, du magnésium, de l'aluminium, du cuivre (poudres fines), du calcium (très petites râpures). La proportion du métal est, suivant les expériences, de 1 à 50 o/o.

L'étain ne modifie en aucune manière la courbe de réduction, de même le cuivre. Avec le nickel, la réduction paraît légèrement plus rapide. Le zinc donne deux particularités : abaissement de la température pour laquelle la pression d'hydrogène commence à diminuer — légère coloration bleu pâle avant cette température. Ce dernier fait a été observé à 800°. Comme en présence de chlorure de calcium ou de chlorure de nickel (p. 10 et 11), le produit obtenu alors redevient blanc en le chauffant à l'air et la balance est insensible pour déceler les deux variations inverses de poids correspondantes. Ici encore une très légère réduction intervient, mais elle est due au métal et non à l'hydrogène. Avant nous, Kersten (13) avait observé (sans en donner l'explication) que l'oxyde TiO_2 devient bleuté à chaud en présence de zinc et à l'abri de l'air.

Calcium, magnésium et aluminium réduisent l'oxyde TiO_2 sans intervention de l'hydrogène ; des expériences particulières ont été faites, qui sont décrites par la suite (p. 21 et 24).

CHAPITRE III

RÉDUCTION DE TITANATES SYNTHÉTIQUES

La réduction des titanates par l'hydrogène n'a pas été étudiée à notre connaissance.

D'autre part, comme nous avons utilisé des métaux pour réduire TiO_2, il était judicieux de rechercher si les oxydes correspondants se combinent avec TiO_2 et éventuellement d'en préciser les conditions.

Titanate de calcium.

Préparation. — Un mélange intime de TiO_2 et de CaO en proportions respectivement équimoléculaires ou de 1 à 2, est comprimé en pastilles de 1 cm^2 sous 5 tonnes. Une série d'essais a été faite en variant de l'un à l'autre la température et la durée de chauffe. Les pastilles sont ensuite épuisées par de l'acide acétique à 50 o/o. Le CaO restant libre est ainsi dissous, l'oxyde combiné CaO s'en déduit.

Le tableau suivant rassemble les résultats :

TABLEAU I

Rapport moléculaire initial $\frac{TiO^2}{CaO}$	Température de chauffe	Durée de chauffe (heures)	CaO combiné (mol./g.) par mol./g. TiO_2
1	600°	2	0
1	700°	2	0,1
1	1 050°	10	0,2
1	1 050°	24	0,38
1	1 050°	48	0,47
1	1 050°	72	0,52
1	1 050°	100	0,53
1/2	1 050°	48	0,62
1/2	1 050°	72	0,74
1/2	1 050°	100	0,80

Ces essais montrent qu'un mélange des deux oxydes commence à réagir vers 700°. Les mélanges équimoléculaires conduisent à une limite de combinaison qui ne dépasse guère 1CaO pour $2TiO_2$ (fig. 8,

courbe D). Les mélanges moins riches en oxyde TiO_2 (rapport moléculaire 1/2) ne paraissent pas donner de limite de combinaison (courbe C).

Ces conclusions se rapportent à la température de 1 050° et à une durée de chauffe de 100 heures.

Réduction. — On utilise un échantillon contenant 0,8 mol./g. de CaO combiné par molécule-gramme d'oxyde TiO_2. La courbe

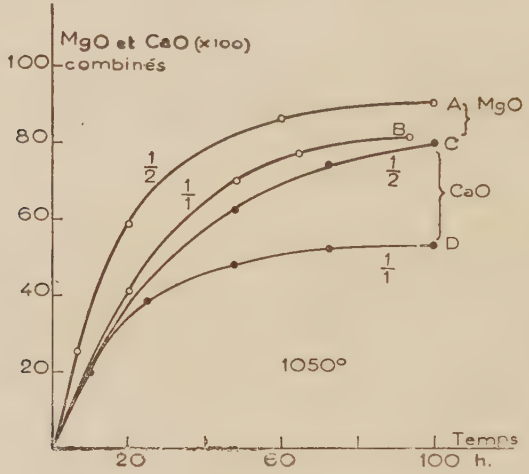

Fig. 8.

$P = f(t)$ (fig. 9) marque deux chutes de pression, très inégales, séparées par un palier. La première réduction (1), qui correspond à la chute principale, s'étend de 800° à 1 000°. Peu après, vers 1 050°, une deuxième réduction intervient (2), marquée par une chute de pression environ cinq fois plus petite que la première.

Le produit final correspond toujours au degré d'oxydation Ti_3O_5.

L'allure de la courbe est compatible avec deux interprétations :

— Réduction en deux stades avec produit intermédiaire ;

— Deux réductions successives et également faciles avec même aboutissement.

La seconde nous semble plus probable. En effet, la réduction II commence à la même température que la réduction de l'oxyde TiO_2 calciné (p. 9), et la chute de pression correspondante est toujours à la première chute dans le même rapport que TiO_2 libre au TiO_2 combiné dans le produit initial.

La première branche de la courbe correspond donc à la réduction

du titanate ; elle ne diffère pas comme allure de la réduction de TiO_2 pur mais débute à 800° au lieu de 890° pour TiO_2 pur non calciné.

Le produit de la réduction du mélange de titanate de calcium (TiO_2CaO) et d'oxyde TiO_2 est bleu très foncé comme l'oxyde Ti_3O_5.

Traité par l'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition, il passe partiellement en solution. Dans les mêmes conditions, l'oxyde Ti_3O_5 est moins soluble ; le titanate TiO_2CaO est légèrement soluble.

La solution est violette et manifeste la présence d'ion Ti^{+++} réducteur.

La plus grande partie du Ti et du calcium reste insoluble. L'oxyde

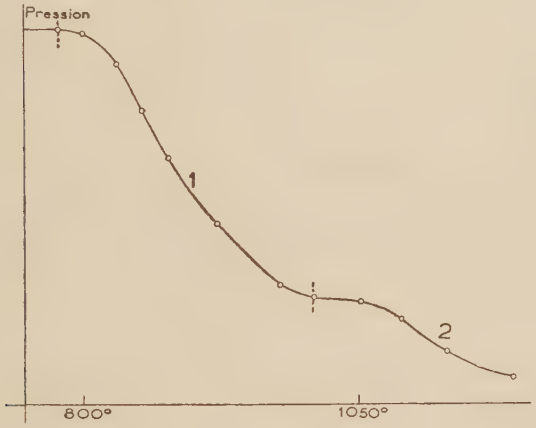

Fig. 9.

CaO reste donc lié à l'oxyde Ti_3O_5 qui manifeste une fonction acide. La réduction du titane au degré trois reste très partielle, elle passe inaperçue sur la courbe et échappe à l'analyse.

Titanate de magnésium.

Préparation. — Un mélange d'oxydes, ici TiO_2 et MgO est aggloméré en pastilles comme dans le cas précédent. L'oxyde MgO non combiné est déterminé comme précédemment par dissolution dans une solution acétique à 5o o/o.

Ici encore les essais varient de trois façons :

— Composition du mélange initial ;

— Température de chauffe ;

— Durée de chauffe.

Le tableau suivant donne les résultats de quelques expériences :

TABLEAU II

Rapport moléculaire initial $\frac{TiO^2}{MgO}$	Température de chauffe	Durée de chauffe (heures)	MgO combiné (mol./g.) par mol./g. TiO_2
1/2	700°	2	0
1/2	770°	2	0,35
1	1 050°	48	0,70
1	1 050°	64	0,77
1/2	1 050°	20	0,59
1/2	1 050°	60	0,86
1/2	1 050°	100	0,90
1/2	1 050°	120	0,90

On voit qu'aucune combinaison n'a lieu à 700°. Les conditions les plus favorables sont donc : rapport moléculaire $\frac{TiO^2}{MgO} = \frac{1}{2}$, température : 1 050°, avec chauffe limitée à 100 heures : 10 o/o de l'oxyde TiO_2 restent libres.

Le produit de la réaction semble être surtout le monotitanate TiO_2, MgO.

En effet, le titanate $2TiO_2, MgO$ limiterait à 0,5 le rapport moléculaire entre MgO combiné et le TiO_2 alors que ce rapport s'élève à 0,77 pour les mélanges 1/1 ; de plus, s'il se formait le titanate $TiO_2, 2MgO$, le même rapport pourrait s'élever à 2 alors qu'il ne dépasse pas 0,9 pour les mélanges 1/2.

Remarque. — Il ressort qu'avec une même température, la magnésie restant libre après une même durée de chauffe est toujours en proportion moins élevée que la chaux. A 1 050° par exemple, pour un rapport moléculaire initial de 1/1, on combine en 100 heures 0,92 mol./g. MgO et 0,53 mol./g. CaO pour 1 mol./g. TiO_2 (fig. 8).

Réduction. — La courbe de réduction (non représentée) d'un mélange de titanate de magnésium et de TiO_2 a une autre allure que celle d'un mélange de titanate de calcium et de TiO_2.

Ici encore deux réductions successives apparaissent séparées par un palier de pression, mais les phénomènes paraissent inversés : la réduction de l'oxyde TiO_2 semble ici précéder celle du titanate. Tout se passe comme si la magnésie préservait l'oxyde TiO_2 du « durcissement » à la réduction, dû à la cuisson.

La réduction de l'oxyde TiO_2 commencerait alors à 820° et celle du titanate de magnésium à 1 050°.

La première chute de pression correspond sensiblement à la proportion de TiO_2 résiduel.

Comme le titanate de calcium, le titanate réduit de magnésium est légèrement soluble dans l'acide chlorhydrique, en donnant des solutions violettes.

Titanate de zinc.

Le titanate de zinc est préparé en chauffant à 1 050° une pastille contenant 1 mol./g. de TiO_2 pour 2 mol./g. de ZnO. Au bout de dix jours de chauffe, 92 o/o du TiO_2 sont combinés. L'oxyde ZnO restant libre est éliminé par lessivage à l'acide acétique.

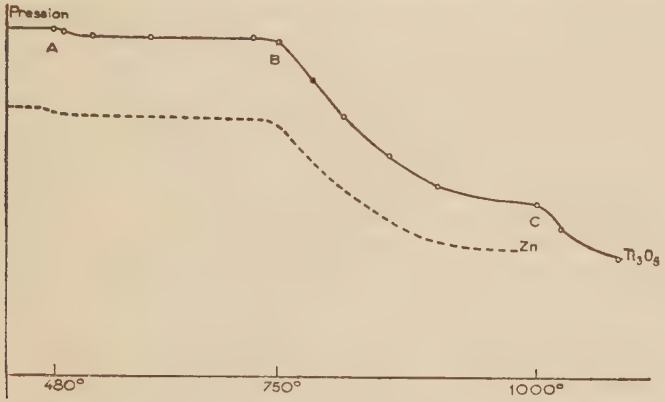

Fig. 10.

Certains auteurs, en utilisant un fondant, ont obtenu le titanate TiO_2ZnO en aiguilles violettes. Le nôtre est blanc, mais nous avons remarqué qu'en le chauffant longtemps à l'air à 1 050° il devient superficiellement vert.

Réduction. — La courbe $P = f(t)$ (fig. 10) met en évidence deux réductions successives séparées par un palier court.

La première a tout d'abord une allure très lente (AB) puis elle devient rapide.

La deuxième réduction commence vers 1 000°.

La courbe de réduction de l'oxyde ZnO pur (ligne pointillée) est tout à fait analogue à la première partie (ABC) de la courbe précédente. Elle manifeste aussi deux allures de réduction qui se succèdent vers la même température : 750°.

L'oxyde de zinc combiné avec l'oxyde TiO_2 comme titanate ne se

distingue donc pas de l'oxyde de zinc libre si l'on néglige la faible différence des températures de début de réduction : 500° et 460°.

Remarque. — Rappelons que la réduction de TiO_2 est facilitée en présence de zinc (p. 12). Ce phénomène ne se retrouve pas ici puisque la réduction de TiO_2 ne commence que vers 1 000°. La présence relativement massive de la vapeur d'eau provenant de la réduction de ZnO nous semble l'empêcher. On peut concevoir en effet une rétrogradation de l'oxyde TiO_2 par la vapeur d'eau ou une trop grande dilution de la vapeur de zinc.

Titanate de cobalt.

Passerini (14) a préparé le composé équimoléculaire TiO_2CoO par calcination au rouge de l'oxyde TiO_2 avec un gros excès de chlorure de cobalt, suivie d'épuisement de la masse par l'acide chlorhydrique. Nous avons utilisé cette préparation et obtenu un produit vert.

La courbe (non représentée) $P = f(t)$ est analogue à celle du titanate de zinc (p. 17). Ici encore la pression diminue régulièrement en deux temps puis se fixe lentement.

La première chute de pression marque le début de la réduction de l'oxyde CoO (500°) qui se prolonge jusqu'à 800° environ. La seconde chute de pression correspond à la réduction de l'oxyde TiO_2 : elle débute vers 950°.

La réduction du titanate de cobalt par l'hydrogène ne distingue pas la combinaison des deux oxydes d'un mélange. Le produit final est gris bleuté.

B. — Réduction de titanates naturels

Nous avons examiné trois titanates naturels : une pérowskite, une Ilménite de Norvège et une Ilménite du Sénégal.

Les courbes de réduction correspondantes, rassemblées sur le même diagramme (fig. 11), distinguent nettement la pérowskite des deux Ilménites.

La pérowskite ($TiO_2 = 58{,}8$ o/o, $CaO = 36{,}4$ o/o, $Fe = 3{,}2$ o/o) (Courbe I) donne dès 430° une première chute de pression, très rapide, suivie d'un long palier de 500° à 1 040°. A partir de 1 040°, la pression baisse à nouveau, mais très lentement, et d'une manière régulière. La chute initiale traduit la réduction de l'oxyde de fer Fe_2O_3 accompagnant le titanate de calcium dans la pérowskite. Le seconde chute de pression correspond à la réduction de l'oxyde TiO_2 ; cette réduction est plus difficile que dans le cas du titanate de calcium artificiel (p. 15).

Les deux ilménites se comportent d'une manière comparable dans

les deux cas (courbe 2 et courbe 3, fig. 11). La chute de pression commence à 470°, se poursuit lentement pour se ralentir notablement entre 800°-950° pour l'ilménite de Norvège ($TiO_2 = 44,8$ o/o ; $FeO = 32,9$ o/o ; $Fe_2O_3 = 16,6$ o/o), et 950°-1 000° pour l'ilménite du Sénégal ($TiO_2 = 54,3$ o/o ; $FeO = 21,6$ o/o ; $Fe_2O_3 = 20,05$; $SiO_2 = 1,15$ o/o ; $U = 0,22$ o/o), et reprendre au delà. Par suite, la réduction de l'oxyde de fer combiné dans l'ilménite est beaucoup plus difficile que celle de l'oxyde de fer libre dans la pérowskite. La réduction de l'oxyde de titane est aussi paresseuse que dans la pérowskite.

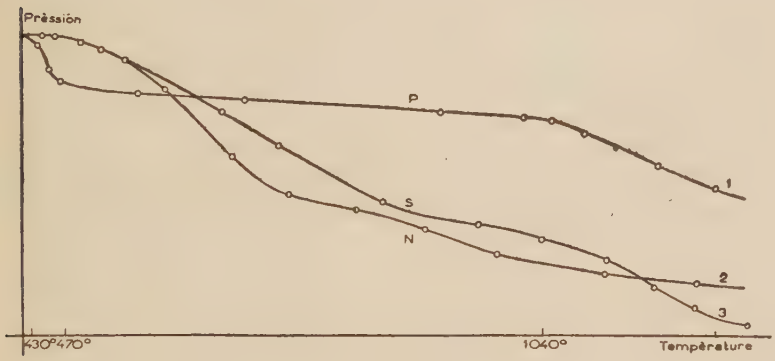

Fig. 11.

Les échantillons de titanates naturels nous ont été fournis par le Laboratoire de Minéralogie du Muséum national d'Histoire naturelle et par la Société « Potasses et Produits chimiques ». Nous prions M. le Professeur Orcel, Mlle Caillère et M. le Directeur Ourisson, de trouver ici l'expression de nos remerciements.

CHAPITRE IV

RÉDUCTION DE L'OXYDE TITANIQUE PAR QUELQUES MÉTAUX (1)

Nous avons vu (chap. II, B, p. 10) qu'une addition d'un métal à l'oxyde titanique peut donner trois possibilités relativement à la réduction par l'hydrogène :

— Aucune modification n'est observée (Sn, Cu) ;

— Réduction par l'hydrogène facilitée (Zn, Ni) ;

— Réduction par le métal à température bien inférieure à celle de l'action de l'hydrogène, *sans formation de titanate.*

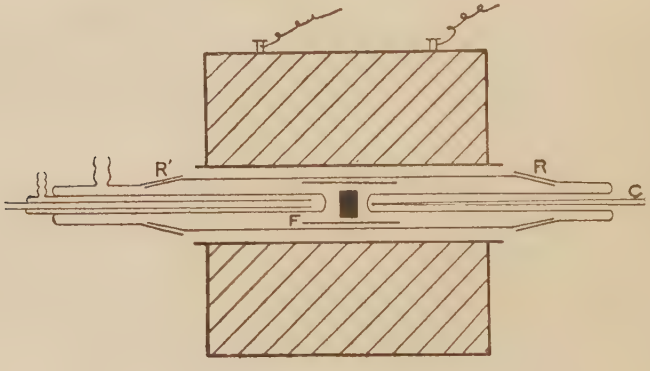

Fig. 12.

Ce dernier point ne concorde pas avec les indications de Winckler (15). L'objet de ce chapitre est de le préciser tout en étudiant la réduction de l'oxyde TiO_2 par les métaux considérés.

Des essais préliminaires ont fixé les meilleures conditions expérimentales pour pousser la réduction le plus loin possible.

Le mélange d'oxyde TiO_2 et du métal divisé est moulé en pastilles

(1) Publication partielle relative à ce chapitre : André Chrétien et Robert Wyss. Sur la réduction de l'oxyde titanique par le calcium et par le magnésium. *C. R.*, 224, 1947, 1642, 1643.

par compression à 5 tonnes par centimètre carré. La réduction est notablement moins poussée si le mélange n'est pas comprimé. Ainsi, à 600°, le rapport atomique de l'oxygène au titane dans l'oxyde passe de 2 à 1,70 avec le calcium (mélange non comprimé) et à 1,57 (compression à 5 tonnes).

La durée de chauffe à la température fixée pour l'expérience est limitée à 2 heures car dans tous les cas ce temps est très suffisant pour atteindre le terme de la réduction avec une élévation de température de 100° par heure à partir de 400°.

Le tube laboratoire est muni à chaque extrémité d'un rodage R et R', servant de logement respectif à un couple (R) et à un réfrigérant à eau (R'). Le tout est en verre de silice. Le réfrigérant assure la condensation éventuelle du métal réducteur s'il est volatil (fig. 12).

Le tube du rodage R' porte une tubulure permettant de relier l'ensemble à une pompe à vide qui fonctionne pendant toute la durée de l'expérience.

Pour protéger la silice de l'action du magnésium qui est très agressif, et du calcium, la pastille est logée dans un petit manchon de fer (F).

Le degré de réduction est déterminé en portant le produit de l'expérience dans un courant d'oxygène à 900°. L'oxyde inférieur de titane obtenu redonne TiO_2. L'augmentation de poids donne l'oxygène fixé, qui est égal à l'oxygène perdu au cours de la réduction. Le produit de réduction est préalablement débarrassé de l'excès de métal réducteur et de son oxyde formé par épuisement acide : acide acétique pour le calcium, le magnésium et le zinc; acide azotique pour le cuivre et le molybdène.

Calcium.

Les pastilles utilisées contiennent 1 g. TiO_2 pour 2 g. de Ca. Le degré de réduction est défini par la quantité d'oxygène combiné à 1 atome-g. de titane, qui ne peut varier que de 32 à 0, et par le rapport atomique de l'oxygène au titane, dont les limites sont 2 — 0.

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus :

TABLEAU III

Température	Degré de réduction		Couleur du produit de réduction
	Oxygène (g.) pour 1 at-.g. de Ti	Rapport atomique O/Ti	
300°	32	2	Blanc
420°	32	2	Blanc
450°	32	2	Bleu
475°	32	2	Bleu foncé
510°	31,8	1,985	Noir
560°	31	1,93	Noir
600°	25,7	1,57	Noir
620°	21,6	1,35	Noir
650°	20,6	1,29	Noir
710°	15	0,938	Noir
760°	10	0,625	Gris foncé
800°	9,36	0,58	Gris
920°	8	0,5	Gris
1 000°	7,4	0,455	Gris
1 050°	7,8	0,48	Gris

La figure 13 représente l'allure de la réduction (poids de l'oxygène en grammes pour 1 atome-g. de titane en ordonnée) en fonction de la température (par exemple, 32 pour l'oxyde TiO_2 et O pour le titane pur).

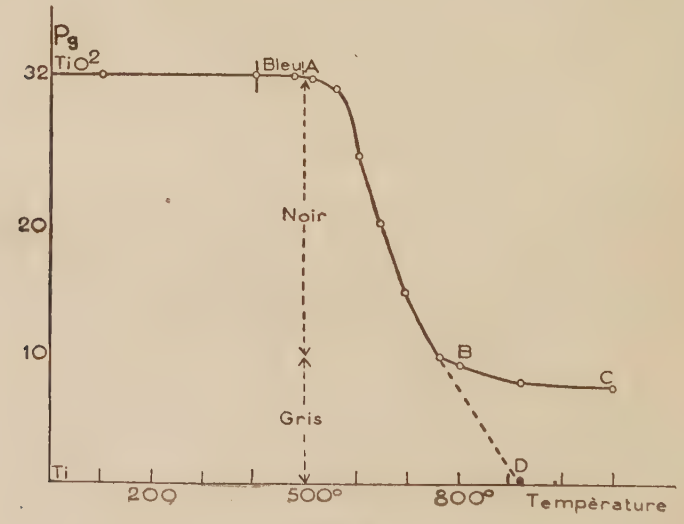

Fig. 13.

D'après cette courbe, la réduction de TiO_2 par Ca dans nos conditions expérimentales commence vers 500°. Elle est peu importante tout d'abord (point A), puis elle s'accélère considérablement jusqu'à 800° (point B), se ralentit et s'arrête pratiquement (BC). Le rapport atomique $\frac{O}{Ti}$ ne tombe pas au-dessous de 0,5.

La fin de la courbe de réduction peut apparaître comme un palier manifestant l'arrêt de la réduction à un oxyde inférieur bien défini. Mais les faits suivants ne permettent pas de retenir cette conclusion :

1° La limite de réduction dépend de la composition initiale du mélange ; elle s'abaisse légèrement si l'excès de calcium est augmenté.

2° Le produit de réduction obtenu à 800° donne, après lavage à l'acide acétique et nouvelle addition de calcium, un produit de réduction pratiquement exempt d'oxygène, déterminant un point D qui se place sur le prolongement de la courbe précédente.

La limite de réduction précédente nous semble due à un enrobage par la chaux formée, qui empêche la diffusion de la vapeur de calcium.

En résumé, la réduction de TiO_2 par le calcium commence à 500°, est complète avant 1 000°.

Le produit de réduction est toujours exempt de titanate. En effet, la présence du calcium n'a pu y être décelée et l'oxydation du produit réduit en deux stades, après une nouvelle addition de calcium, le fait apparaître comme du titanate pratiquement pur (rapport atomique $\frac{O}{Ti}$ égal à 1).

Les produits obtenus sont bleu foncé puis noirs et passent progressivement au gris lorsque le rapport de O au Ti est inférieur à 1.

A partir de 400° déjà, TiO_2 mis en présence de Ca change de couleur ; il devient bleu-noir, et pourtant l'analyse chimique ne permet pas de déceler une réduction. Le produit bleu-noir obtenu devient blanc par calcination dans l'oxygène sans changer de poids. Ce même phénomène a été retrouvé dans d'autres expériences.

Remarque. — 1° L'absence de titanate est observée ici aussi bien dans les essais avec élévation brutale de la température que dans ceux faits avec une chauffe progressive.

2° Nous avons essayé de réduire TiO_2 par des vapeurs de calcium à 1 100°, pensant que l'action serait plus énergique. La réduction est au contraire beaucoup moins poussée et *le rapport atomique de l'oxygène au titane ne s'abaisse pas au-dessous de 1,14.*

Réduction de TiO_2 par le magnésium dans le vide.

Les pastilles utilisées contiennent 1 g. de TiO_2 pour 2 g. de magnésium.

Comme précédemment, après la réaction, la magnésie formée est éliminée par l'acide acétique.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant; la figure 14 leur correspond.

TABLEAU IV

Température	Degré de réduction			Couleur du produit de réduction
	Oxygène g. pour 1 at.-g. de titane	Rapport atomique O/Ti	Formule	
500°	32	2	TiO_2	Blanc
560°	32	2	TiO_2	Bleu noir
610°	29,9	1,86		Noir
660°	28,15	1,77		»
710°	25	1,56		»
730°	21	1,32	Ti_3O_4	»
800°	21,5	1,345	Ti_3O_4	»
850°	20	1,25		»
900°	19,5	1,22		»
910°	16,1	1	TiO	Brun foncé
1 000°	16,2	1,01	TiO	Brun foncé
1 100°	15,9	1	TiO	Brun foncé

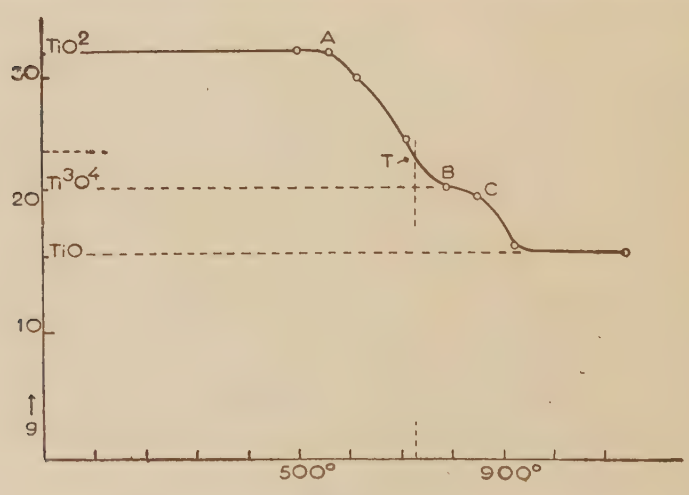

Fig. 14.

On voit que la réduction commence vers 575° (point A) et progresse d'une façon régulière jusque vers 750°. A partir de ce moment, la courbe présente un point d'inflexion avec ralentissement de la réduction jusque vers 875° (BC). Tout se passe comme si la réduction était limitée temporairement à un produit intermédiaire peu stable ; un palier devrait apparaître. Ce palier peut être situé au voisinage de 21,3 g. d'O_2 pour 1 atome-g. de titane, ce qui correspond à la formule Ti_3O_4. Le produit alors obtenu est noir. Un oxyde de cette formule a déjà été signalé par Billy (1) et par Piccini-Marino (17).

A partir de 875°, la réduction progresse à nouveau rapidement et se limite à une perte d'oxygène de 16 g. pour 1 atome-g. de titane, ce qui correspond à la formule TiO. Le produit final qui correspond à la formule TiO est brun foncé.

Le produit limite obtenu au cours d'une expérience a été additionné d'un gros excès de magnésium et comprimé en pastilles. Cette limite est atteinte dès 900° et se maintient jusqu'à 1 100°, température que l'on ne peut pas dépasser dans nos conditions d'expériences pratiquement en raison de la volatilité du magnésium. Une expérience conduite à 1 100° n'a pas modifié le rapport de l'oxygène au titane.

Nous admettons donc que la réduction de TiO_2 par le magnésium conduit à l'oxyde inférieur TiO et s'y limite. La réduction de TiO_2 par le magnésium dans le vide donne un produit qui montre un spectre analogue au spectre de l'oxyde TiO (ce dernier a été déterminé par Brakken (16)). Il en est de même pour le produit de réduction par le magnésium dans l'hydrogène.

Le produit intermédiaire entre TiO_2 et TiO mis en évidence par notre courbe de variations de poids se différencie par son spectre X de tous les oxydes dont le spectre est connu : TiO, Ti_2O_3, TiO_2. Les déterminations par spectre de rayons X confirment les conclusions déjà formulées.

Remarque. — Les expériences précédentes ont été faites par élévation *lente* de la température.

Le produit obtenu semble homogène. Par contre, si l'élévation de température du mélange d'oxyde TiO_2 et de magnésium est brutale, des paillettes claires sont visibles même à l'œil nu dans le produit de réduction. Il est possible de les séparer grossièrement par tamisage. Ces paillettes contiennent du magnésium. Elles s'identifient avec le titanate TiO_2MgO préparé par ailleurs (p. 15). Rappelons que ce composé n'apparaît pas avant 775° à partir d'un mélange d'oxyde TiO_2 et de magnésie (point T).

Oxydation de l'oxyde TiO.

Les produits de réduction pulvérulents obtenus dans tout ce travail, y compris le titane, s'oxydent très facilement en les chauffant à l'air. Cette oxydation est déjà très vive dès 150° pour les produits dont le rapport atomique de l'oxygène au titane est inférieur à 1,3 : elle se fait par incandescence.

L'oxyde TiO obtenu avec le magnésium, qui est marron foncé, passe par une coloration bleue assez vive, mais généralement fugace, avant que de blanchir par transformation en TiO_2 (ce fait ne s'est jamais produit pendant l'oxydation de tous les produits de réduction par le calcium).

Il est possible de garder la coloration avec l'artifice suivant : l'oxyde TiO (passé au tamis de 200) est étalé en couche très mince, sur une lame de platine dont la température est élevée lentement. La couche d'oxyde devient successivement violet foncé (150° à 250°), bleu (250° à 350°), blanc (au delà de 350°).

L'analyse des produits violets et celle des produits bleus (méthode par fixation d'oxygène à chaud) donnent deux séries de nombres respectivement concordants pour le rapport atomique O/Ti.

Produit violet :

$$\frac{O}{Ti} \qquad 1{,}51 \qquad 1{,}52 \qquad 1{,}52$$

Valeur théorique pour Ti_2O_3 : 1,5.

Produit bleu :

$$\frac{O}{Ti} \qquad 1{,}67 \qquad 1{,}66$$

Valeur théorique pour Ti_3O_5 : 1,667.

Nous admettons donc que l'oxyde TiO fixe l'oxygène à chaud en se transformant en bioxyde TiO_2 par deux étapes intermédiaires : Ti_2O_3 et Ti_3O_5.

Remarque. — Les phénomènes obtenus avec le zinc, le molybdène et le cuivre sont comparables. Un mélange d'oxde TiO_2 et de métal en poudre, comprimé en pastilles à 5 tonnes/cm^2 est chauffé jusqu'à 1 100° pendant 2 heures, puis le métal est éliminé par attaque acide appropriée.

Dans les trois cas, le produit restant est coloré : bleu pâle pour le zinc, bleu foncé pour le molybdène, et pour le cuivre, et il se montre exempt de métal. Chauffé dans l'oxygène à 900°, il devient blanc, mais aucune variation de poids n'est décelable.

Dans le cas du molybdène, aucune trace d'oxyde de molybdène n'est apparue, malgré la création d'une zone froide par tube d'eau.

L'oxyde de titane pur (produit d'hydrolyse, par de l'ammoniaque dilué, du $TiCl_4$ pur) devient gris bleu par calcination dans le vide à 1 100°. Par calcination dans l'air, le produit devient blanc, sans variation de poids à la balance de précision. Ce phénomène est à rapprocher des précédents.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Ce travail est une étude sur la réduction jusqu'à 1 300° du bioxyde de titane et de quelques titanates par l'hydrogène. Il a été complété par des essais de réduction du bioxyde de titane par quelques métaux.

I. — La réduction par l'hydrogène utilise une technique sensible et fidèle.

La réaction est suivie en mesurant la variation de pression de l'hydrogène en volume constant avec la température.

La technique comporte des dispositifs appropriés aux sels et métaux pour réaliser toutes les conditions nécessaires.

II. — *La réduction de l'oxyde titanique sans addition de corps étrangers* a toujours conduit à l'oxyde Ti_3O_5, qui est atteint au-dessus de 900°.

En présence de chlorure de calcium, TiO_2 est très faiblement réduit par l'hydrogène dès 320°, et donne un produit bleu clair.

En présence de chlorure de nickel, comme en présence de chlorure de calcium, l'oxyde TiO_2 est faiblement réduit par l'hydrogène vers 520°. Cette réduction conduit également à un produit bleu clair.

Le *cuivre et l'étain* ne modifient pas la courbe de réduction de TiO_2.

Le *nickel* paraît accélérer légèrement la réduction.

Le *zinc* donne deux particularités : abaissement de la température par laquelle la pression d'hydrogène commence à diminuer — et légère coloration bleu pâle avant cette température.

III. — Les titanates de synthèse forment deux groupes d'après leur courbe de réduction.

Le titanate de zinc (TiO_2ZnO) et le titanate de cobalt (TiO_2CoO) se comportent comme deux mélanges ; l'oxyde métallique est réduit le premier, puis l'oxyde de titane. Pour chacun d'eux, la température de début de réduction est pratiquement la même que pour l'oxyde libre.

Le titanate de magnésium (TiO_2MgO) et le titanate de calcium (TiO_2CaO) se comportent d'une manière particulière.

L'oxyde TiO_2 combiné dans la pérowskite et l'ilménite est réduit plus difficilement que dans le cas des titanates artificiels. La courbe de réduction de la pérowskite diffère notablement de celle des ilménites du Sénégal ou de Norvège par la réduction facile de l'oxyde ferrique.

IV. — La réduction de l'oxyde TiO_2 par le calcium dans le vide commence vers 500° et se termine un peu au-dessus de 900°, en allant jusqu'au titane.

Aucun oxyde intermédiaire n'est mis en évidence. La réduction s'arrête dans les conditions ordinaires au voisinage d'un rapport atomique $\frac{O}{Ti} = 0{,}5$.

Pour arriver au titane, il est nécessaire de reprendre le produit, de le lessiver par l'acide acétique et d'y ajouter une nouvelle quantité de calcium.

Avec le magnésium, la réduction de l'oxyde TiO_2 s'arrête à l'oxyde bivalent TiO qui est atteint dès 900° et subsiste intact jusqu'à 1 100°, température qui n'a pas été dépassée en raison de la volatilité du magnésium.

Un produit intermédiaire de réduction est manifesté ; il correspond à la formule Ti_3O_4.

Ce produit a un domaine d'existence très limité dans l'échelle des températures : de 750 à 875°.

L'oxyde TiO fixe à chaud l'oxygène de l'air en se transformant en bioxyde TiO_2 passant successivement par deux étapes : Ti_2O_3 et Ti_3O_5.

Il devient bleu pâle en chauffant TiO_2 seul dans le vide. Il est possible que le phénomène soit dû à une très légère dissociation de l'oxyde TiO_2.

BIBLIOGRAPHIE

(Les abréviations adoptées sont celles du *Traité de Chimie minérale* de Pascal).

1. Billy. — *Ann. Chim. phys.*, **9** (1921), 16.
2. Michaïlow et Beljakowa. — *Ural Metal.*, 8, nos 4/5, 14-19 avril-mai 1939.
3. Jolibois. — *C. R.*, **172** (1921), 809.
4. Olmer. — Contribution à l'étude de la réduction des oxydes de fer en présence de substances étrangères. *Thèse Strasbourg* (1941).
5. Rinck. — *Ann. de Chim.* [10], **18** (1932), 512.
6. Nikitine. — *Thèse Strasbourg* (1929).
7. Solari. — *Bull. Soc. Chim.*, **33** (1923), 1000.
8. Meyer et Ronge. — *Ann. Chem.*, **52** (1939), 637.
9. Wöhler. — *Ann.*, **73** (1850), 220.
10. Kaiser. — D. R. P. 333 305 ; *Chem. Zent.*, **11** (1911), 697.
11. Bergen. — Crut., *C. R.*, **173** (1921), 977-1140.
12. Jellinck Uloth. — *Z. Physik. Chem.*, **119** (1926), 161.
13. Kersten. — *Ann. phys. chim. de Pogg*, 9 (1886), 248.
14. Passerini. — *Gazz. Chim. Ital.*, **60** (1930), 957.
15. Winckler. — *B.*, **23** (1890), 2660.
16. Brakken. — *Zeits. f. Krist.*, **67** (1928), 548.
17. Piccini et Mario. — *Zeits. an. Chem.* (1902), 3270.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE PREMIER. — *Généralités* 3

a) Appareillage 3
b) Matières premières. 7
c) Influence du débit d'hydrogène. 7
d) Représentation graphique 8

CHAPITRE II. — *Réduction de l'oxyde titanique par l'hydrogène.* . 9

a) Sans addition de corps étrangers 9
b) Avec addition de corps étrangers 10
Chlorure de calcium 10
Chlorure de nickel 12
Métaux. 11

CHAPITRE III. — *Réduction de quelques titanates par l'hydrogène* . 13

A) *Titanates synthétiques* 13
a) Titanate de calcium 13
b) Titanate de magnésium. 15
c) Titanate de zinc 17
d) Titanate de cobalt 18

B) *Titanates naturels.* 18
Pérowskites 18
Ilménites 18

CHAPITRE IV. — *Essais de réduction de l'oxyde titanique par des métaux* 20

a) Calcium 21
b) Magnésium 24

Oxydation de l'oxyde TiO 26

RÉSUMÉ ET CONCLUSION 27

BIBLIOGRAPHIE 29

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Métallurgie des poudres.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 mai 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Pour le Recteur de l'Académie de Paris,

Vice-Président de l'Université,

J. CABANNES

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 773. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 838. — 3-1948.